

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE - N° 176

Travail du Laboratoire de Matière Médicale
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie et du Laboratoire de Chimie
de l'Ecole du Service de Santé Militaire

Contribution à l'Etude
de la Répartition des Eléments Minéraux
dans le Grain de Blé
Leur influence sur la nutrition et la panification

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

SECTION DE PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 8 Juillet 1932.

PAR

Louis CROC

Ex-Interne des Hôpitaux de Lyon

Né le 27-Mai 1886 à Ste-SIGOLÈNE (Hte-Loire)



LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

—
1932

Contribution à l'étude de la répartition
des éléments minéraux dans le grain de blé
Leur influence sur la nutrition et la panification



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE - N° 176

Travail du Laboratoire de Matière Médicale
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie et du Laboratoire de Chimie
de l'Ecole du Service de Santé Militaire

Contribution à l'Etude
de la Répartition des Eléments Minéraux
dans le Grain de Blé

Leur influence sur la nutrition et la panification

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

SECTION DE PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 8 Juillet 1932.

PAR

Louis CROC

Ex-Interne des Hôpitaux de Lyon

Né le 27 Mai 1886 à Ste-SIGOLÈNE (Hte-Loire)



LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

—
1932

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

Doyen honoraire	M. L. HUGOUNENQ
Doyen	M. J. LEPINE
Assesseur	M. ROLLET

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. CAZENEUVE, ROQUE, LANNOIS, HUGOUNENQ, ROCHET, BARRAL.

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. PIC
Cliniques chirurgicales	PAVIOT
Clinique obstétricale et Accouchements	TIXIER
Clinique ophtalmologique	BERARD
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	VORON
Clinique neurologique et psychiatrique	ROLLET
Clinique des maladies des enfants	NICOLAS
Clinique des maladies des femmes	LEPINE (J.)
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	MOURIQUAND
Clinique des maladies des voies urinaires	VILLARD
Clinique chirurgicale, infantile et orthopédie	COLLET
Clinique et prophylaxie de la tuberculose	GAYET
Physique biologique, Radiologie et Physiothérapie	NOVE-JOSSERAND
Chimie biologique et médicale	COURMONT
Chimie organique et Toxicologie	CLUZET
Matière médicale et Botanique	FLORENCE
Parasitologie et Histoire naturelle médicale	MOREL
Anatomie	MANCEAU
Histologie	GUIART
Physiologie	LATARJET
Pathologie externe	POLICARD
Pathologie interne	DOYON
Pathologie et Thérapeutique générales	LERICHE
Anatomie pathologique	FROMENT
Chirurgie opératoire	CADE
Médecine expérimentale et comparée et bactériologie	FAVRE
Médecine légale	PATEL
Hygiène	ARLOING (F.)
Thérapeutique	Etienne MARTIN
Pharmacie et Pharmacologie	ROCHAIX
Hydrologie thérapeutique et climatologie	SAVY
	LEULIER
	PIERY

PROFESSEURS TITULAIRES SANS CHAIRE

Chargé d'un cours de Propédeutique de gynécologie	MM. CONDAMIN
Chargé d'un cours d'Anatomie médico-chirurgicale	THEVENOT (Léon)
Chargé d'un cours d'Embryologie	NOEL

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

Puériculture et hygiène de la première enfance	MM. RHENTER
Chirurgie expérimentale	TAVERNIER
Applications du radium	NOGIER
Stomatologie	TELLIER

AGREGES

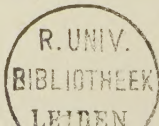
MM.	MM.	MM.	MM.
NOGIER	DUFOURT	BERNHEIM	MORENAS
RHENTER	DEVIC	DECHAUME	REBATTU Ch.
MAZEL	GABRIELLE	POLLOSSON	REVOL Ch....
SANTY	MARTIN (Joseph)	CHAMBON	ENSELME Ch....
CHALIER (André)	ROCHET (Ph.)	CIBERT	SÉDALLIAN Ch.
CHALIER (Joseph)	WERTHEIMER	EPARVIER	
DUMAS	GATE	GUILLEMINET	

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. MANCEAU, *président*; MOREL, *assesseur*;

LEULIER et CHAMBON

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage d'affection infinie et
faible remerciement pour toute
une vie de dévouement et d'abné-
gation.

A MA FEMME

A MA FAMILLE

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOREL

Professeur de Chimie organique et de Toxicologie
Chevalier de la Légion d'Honneur

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MANCEAU

Professeur de Matière médicale et Botanique
Chevalier de la Légion d'Honneur

Qui a inspiré et dirigé ce travail.

A MES JUGES

MONSIEUR LE PROFESSEUR LEULIER

Professeur de Pharmacie et de Pharmacologie
Chevalier de la Légion d'Honneur

MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ CHAMBON

Pharmacien-Chef de l'Hôtel-Dieu

A MES AMIS

Contribution à l'étude de la répartition des éléments minéraux dans le grain de blé

Leur influence sur la nutrition et la panification

Avant-propos

L'énorme importance des féculents en général et du pain en particulier dans l'alimentation ont suscité depuis de nombreuses années de multiples travaux dans le but, soit d'élucider la constitution chimique de la farine, soit de déterminer les conditions optima de la panification.

Les travaux de Girard (13) et de Balland (2) ont porté surtout sur la composition chimique de la farine.

Fleurent (12), Osborne et Worbes (16) ont beaucoup étudié la constitution du gluten et ont effectué de nombreux dosages de la gliadine et gluténine qui en sont les composants essentiels.

Neumann (25), Maurizio (21), Kent-Jones (15) se sont livrés à de multiples expériences sur la panification en général et sur les actions diastasiques qui s'y produisent.

Des circonstances familiales nous ayant amené à surveiller la fabrication d'une importante biscuiterie,

notre effort s'est porté principalement sur le choix des matières premières dans lesquelles la farine joue un rôle prépondérant. Ce fut le point de départ de ce modeste travail.

Nous nous sommes plus spécialement attaché à l'étude des matières minérales contenues dans la farine, matières qui, malgré leur faible proportion, nous paraissent jouer un rôle des plus importants aussi bien dans la panification que dans la nutrition.

Avant d'entreprendre l'exposé de ce travail, il nous est infiniment agréable de pouvoir exprimer à M. le Professeur Manceau notre reconnaissance toute particulière pour la bienveillance dont il nous a constamment honoré.

Nous ayant accueilli avec une grande cordialité dans son Laboratoire, il nous a permis de mener à bien cette étude qu'il a constamment dirigée. Nous lui renouvelons l'assurance de notre respectueux attachement.

Nous ressentons très vivement l'honneur que nous fait M. le Professeur Morel, qui fut notre Maître, en acceptant de juger notre travail. Qu'il veuille bien agréer nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

Nous apprécions la faveur que nous fait M. le Professeur Leulier, qui a bien voulu être notre juge aujourd'hui. Nous lui exprimons notre profonde gratitude.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur agrégé Chambon pour la bienveillance qu'il nous témoigne en ce jour.

Nous tenons à remercier MM. Milliat frères, Grande Minoterie Joseph Milliat, 319, avenue Berthelot, Lyon, qui ont grandement facilité notre tâche en nous procurant avec un empressement auquel nous fûmes très sensibles les différentes farines extraites d'un même blé que leur outillage remarquable permet seul d'obtenir avec une aussi minutieuse sélection.

PLAN SUIVI DANS CE TRAVAIL

Introduction.

Première partie :

Chapitre I. — Historique.

Chapitre II. — Techniques.

Art. I. — Séparation des éléments (gluten, portion soluble, amidon).

Art. II. — Dosage du phosphore total.

Art. III. — Dosage de la chaux et de la magnésie.

Art. IV. — Mise au point d'une technique.

Deuxième partie. — Recherches personnelles sur le grain de blé.

Chapitre I. — Limitation de notre travail.

Chapitre II :

Art. I. — Résultats obtenus.

Art. II. — Discussion des résultats.

Chapitre III. — Conclusion.

Bibliographie.

Introduction

Pour faciliter la compréhension des rapports qui existent entre les différentes parties du grain de blé et les produits de la mouture, il nous a semblé utile de rappeler succinctement les caractères histologiques de ce caryopse.

Pour cela, nous avons emprunté le schéma ci-après à une étude récente de P. Bruère (7).

Le grain de blé comprend une enveloppe et un albumen (amande farineuse). L'examen microscopique révèle la structure anatomique suivante :

a) *L'enveloppe* constituée par six assises de cellules; les deux assises internes (bande hyaline et assise protéique) sont seules entraînées dans la farine et les autres (péricarpe) constituent les issues (remoulages et son).

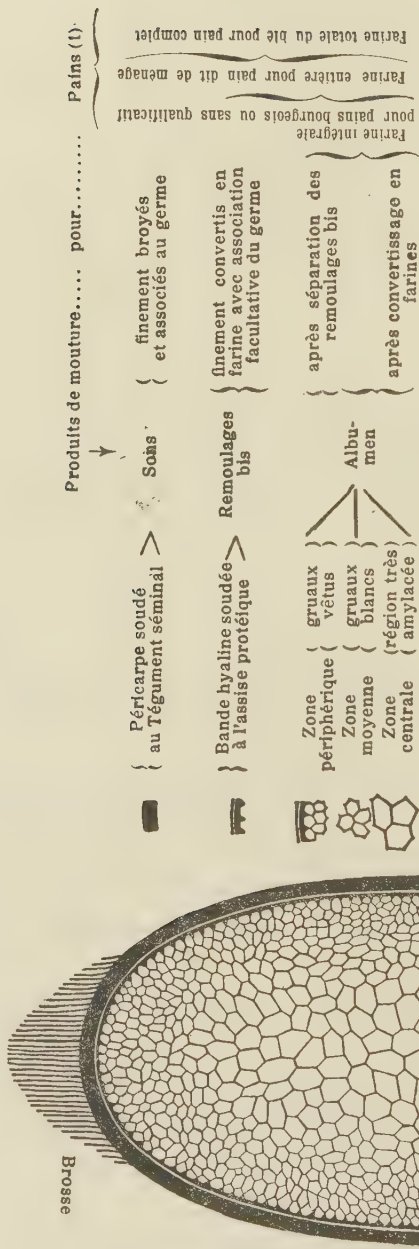
b) *L'albumen*, formé de trois zones : périphérique, moyenne et centrale.

La zone périphérique riche en protides gluténogènes, contient des grains d'amidon petits.

La zone moyenne renferme moins de protides et plus de grains d'amidon.

Enfin la zone centrale, qui forme la masse princi-

GRAIN DE BLÉ	
{	enveloppe..... 15,6 { 17
	germe..... 1,4
	Albumen (ou amande farineuse)..... 83
	100



(1) NOTA. — Ne pas confondre : *Pain complet* (farine totale du broyage du grain de blé) avec *Pain de son* (farine additionnée de sons) et *Pain de germe de blé* (farines, remoulages et germes en quantités importantes).

pale de l'albumen, est constituée surtout par des grains d'amidon plus gros, partant les protides s'y rencontrent en faible quantité.

Nos essais ont porté sur deux espèces de blés, le blé français et le blé tendre du Canada. Il nous a été fourni (1), extraites du même grain de blé, 4 farines, numérotées de 1 à 4 (du centre à la périphérie). Ces farines correspondent bien à des portions distinctes du grain de blé. En effet, la mouture moderne du blé se fait d'une façon toute différente de la mouture ancienne par meules. Le mot « broyage », appliqué à la mouture moderne, est impropre. Le grain n'est plus broyé comme avec la meule : il subit entre les cylindres un travail de décortilage et grattage. ce qui permet d'isoler de l'enveloppe l'amande farineuse et de séparer entre elles les différentes couches d'albumen.

A l'heure actuelle, la mouture s'effectue au moyen de cylindres cannelés, travaillant par paire, l'un des cylindres ayant une vitesse moins rapide que l'autre, de telle sorte que le grain est gratté par les cannelures; et ceci, non pas en une seule fois, comme il l'était avec la meule, mais en six fois successives.

Le premier grattage attaque peu le grain de blé, il libère seulement le cœur de l'amande farineuse et ceci en deux ou trois petits blocs appelés « semoule ou grua ».

Le blé sortant des cylindres est tamisé aussitôt sur des machines appelées « plansichters » (bluterie plane), de façon à extraire les parties détachées et à ne

(1) Ces échantillons nous ont été procurés très obligeamment par la Maison Joseph Milliat.

diriger que ce qui reste du blé sur la deuxième batterie de cylindres cannelés (dont les cannelures sont un peu plus fines que les précédentes).

Cette deuxième batterie gratte de la même façon que la première, mais moins profondément, elle libère d'autres semoules déjà moins grosses, plus près du son.

Elles sont à leur tour extraites par tamisage sur 'plansichters », puis ce qui reste du blé est dirigé sur la troisième batterie de cylindres à cannelures encore plus fines.

Ainsi de suite jusqu'à la sixième batterie de cylindres toujours cannelés plus finement. Le blé est gratté et après chaque grattage le tamisage enlève le produit détaché.

On obtient donc, en allant du centre à la périphérie, du grain de blé, 6 produits de grattage nettement distincts.

En résumé, la séparation se fait par grosseur au moyen de « plansichters » — diviseurs-calibreurs — puis par densité, à l'aide de machines appelées « sasseurs », de telle sorte que les produits sur lesquels s'est effectué notre travail sont situés dans le grain de blé dans l'ordre que nous allons indiquer.

Le n° 1 comprend les produits de grattage des trois premiers passages entre les cylindres et représentent 50 % de la zone centrale de l'albumen.

Le n° II comprend les produits de grattage du qua-

trième passage et représentant 10 % de la portion comprise entre la zone centrale et la zone moyenne.

Le n° III comprend les produits de grattage du cinquième passage et représentent 10 % de la zone moyenne et de la zone périphérique.

Le n° IV comprend les produits de grattage du sixième passage et représentent 5 % de la zone périphérique.

Le mélange de ces quatre fractions constituerait une farine à 75 % (2).

Une farine donnée se compose de trois parties essentielles :

L'amidon, le gluten et une portion, d'ailleurs complexe, soluble dans l'eau. La teneur globale du grain de blé en cendres et la composition chimique de ces dernières ont été déterminées par Girard en 1884.

Balland (3) s'est attaché principalement à l'étude des cendres de farines en fonction de la nature du blé, du mode de mouture et du taux d'extraction.

Plus tard, Fleurent, Vedrodi (29) ont analysé les cendres de différents types de farines du commerce fournies par un même blé; leurs analyses n'ont porté que sur les cendres globales. Enfin MM. A. Leulier et H. Crevat (19) ont pratiqué des dosages sur les produits de mouture d'un blé tendre français. Ils ont déterminé les quantités de phosphore total, de phosphore lipidi-

(2) Le blé contenant 83 % de son poids d'albumen on devrait obtenir une farine tirée à 83 %. On n'obtient guère en pratique plus de 75 % de farine blanche (pertes par poussières, évaporation, etc...).

que et de phytostérol contenus dans la farine pure, le son gros, le son fin, le fleurage et la farine entière.

Il nous a paru intéressant d'étudier les cendres fournies par chacune des portions de la farine : amidon, gluten, portion soluble; ou plus spécialement d'y doser certains éléments minéraux : phosphore, chaux, magnésie, qui en sont les constituants principaux ⁽¹⁾.

Nous avons en outre profité de cette étude pour voir si les constantes du gluten seraient en rapport avec les matières minérales contenues dans la farine et s'il existerait un rapport entre les trois éléments donnés.

De plus, dans chacune des quatre farines extraites du même grain de blé, nous avons isolé les éléments constitutifs (amidon, gluten, portion soluble) et dosé *dans chacun d'eux* les matières minérales importantes.

Il ne saurait s'agir ici de déterminations absolues, la nature du terrain, l'espèce du blé, etc., apportant de nombreuses variantes. Nous avons surtout cherché à étudier l'ordre de grandeur relatif des éléments minéraux dans chaque constituant de la farine et les variations de ces quantités selon les farines.

Il est bien évident que d'après le mode d'obtention des échantillons cette étude donne en même temps la répartition des matières minérales dans le grain de blé.

(1) Le temps nous a manqué pour déterminer le potassium et la silice; nous nous réservons de compléter ce point dans un autre travail.

Elle doit en outre éclairer dans une certaine mesure la nature des combinaisons dans lesquelles entrent ces matières minérales.

En déterminant la répartition des éléments minéraux dans le grain de blé, nous pensons, d'une part : avoir fourni quelques indications intéressantes pour le problème de la panification, et, d'autre part, avoir souligné l'apport fait à notre nutrition minérale par chacun des constituants de notre aliment principal, le blé.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Historique

A. — DES TRAVAUX SUR LES CENDRES DU BLÉ

Les premières données précises sur la composition des cendres du grain de blé ont été fournies par Girard (13), en 1884. Ces déterminations portaient sur l'ensemble des grains. Il indique un pourcentage total de cendres allant de 0,88 à 2,28, selon les espèces.

Les meilleurs résultats analytiques de ces cendres nous sont donnés par Balland (4) dans ses « Recherches sur les blés ».

Il montre d'abord que les cendres sont constituées en majeure partie de phosphates et d'un peu de silice avec comme bases essentielles : Potasse, Magnésie, Chaux, Soude, Traces de fer, Sulfate et Chlorure.

Une composition moyenne des cendres serait la suivante :

Acide phosphorique	45,98
Potasse	31,75
Magnésie	11,97
Silice	3,35
Chaux	3,20
Soude	2,33
Peroxyde de fer	0,69
Chlorure de sodium	0,36
Acide sulfurique	0,29
Acide carbonique et divers	0,08
	100,00

Il étudie en outre l'influence de la mouture sur la teneur en cendres et montre que les farines premières de cylindre sont moins riches en cendres que les farines premières de meule. Les unes donnent de 0,30 à 0,50 % ; les autres de 0,50 à 0,70 %. En revanche, les issues fournissent plus de cendres que ces dernières. D'une façon générale, plus le taux de blutage diminue, plus les cendres augmentent.

Notons encore la plus forte teneur en cendres des blés durs vis-à-vis des blés tendres. La contenance en cendres des blés de printemps est généralement plus élevée que la contenance des blés d'automne.

Vedrodi (29), en Allemagne, a dosé les cendres laissées par différents types de farines et donne les chiffres suivants :

N° 0	0,20 à 0,34 de cendres	
— 1	0,35 à 0,39	—
— 2	0,40 à 0,43	—
— 3	0,44 à 0,52	—
— 4	0,53 à 0,60	—
— 5	0,61 à 0,70	—
— 6	0,71 à 1,16	—
— 7	1,17 à 1,80	—
— 8	1,81 à 3,15	—

Quant à la composition des cendres de ces différents types de farines, elle nous est donnée par les chiffres plus complets de Dempwolf (M. P. Neumann).

Tableau d'après Dempwolf (M. P. Neumann)

Produit de mouture	Cendres	K 2 O	Ca O	Mg O	P 2 O 2
N° 0	0,38	35,48	8,06	7,01	48,90
— 1	0,42	35,29	7,95	7,11	48,98
— 2	0,45	34,25	7,45	7,80	49,52
— 3	0,48	33,88	7,09	8,34	49,31
— 4	0,59	32,72	6,80	9,92	50,06
— 5	0,61	32,24	6,79	10,57	50,19
— 6	0,76	30,39	6,63	10,87	50,15
— 7	1,18	30,31	5,54	12,23	50,20
— 8	1,55	30,30	4,74	12,95	50,17

D'après ces données, il semblerait que le magnésium et l'acide phosphorique augmentent quand le calcium et le potassium diminuent et, comme l'augmentation de l'acide phosphorique et du magnésium va de pair avec celle du gluten, Neumann en déduit

qu'il existe une corrélation étroite entre, d'une part, le calcium, le potassium et l'amidon; d'autre part, le phosphore, le magnésium et les matières protéiques. Les autres travaux intéressants sur les cendres du blé ont surtout porté soit, sur la nature chimique des combinaisons dans lesquelles elles entrent, soit sur leur influence en panification. C'est ainsi que Malfitano souligne que le phosphore, même après plusieurs purifications, se retrouve d'une façon « presque constante » dans l'amidon, et il admet le phosphore comme partie constituante de l'amidon.

Oswald et Luers ont déjà démontré que l'acide phosphorique ne se trouve à l'état non organique que dans l'orge non mûre.

Miller, en éliminant toute action enzymatique, n'a trouvé dans le grain de blé que de l'acide phosphorique organiquement lié.

Bailey (1), en mélangeant de l'eau avec de la farine, mesurait l'apparition de phosphates inorganiques à l'aide de la conductibilité spécifique. Il comparait les chiffres obtenus avec ceux que lui fournissait la séparation des électrolytes de la *phytine* en solution aqueuse. Séparation obtenue en présence de phytases, enzymes décomposant la phytine. Il en déduisait le parallélisme des résultats et concluait que dans la farine, en présence de l'eau, il ne se forme des phosphates inorganiques que grâce à l'action hydrolysante des enzymes.

B. — DE LA PANIFICATION

En ce qui concerne la panification, les travaux s'y rapportant ont surtout montré comment les cendres déterminent l'acidité de la pâte, d'une part, comment, d'autre part, elles agissent sur toute la marche de la fermentation; les phénomènes biologiques et colloïdo-chimiques qui se développent dans la pâte étant liés à sa réaction.

La méthode la plus ancienne et la plus primitive pour se rendre compte de l'acidité d'une farine, est le dosage direct d'une suspension aqueuse avec un indicateur coloré, la phénolphtaléine, par exemple. Neumann effectue ce dosage soit sur la suspension de farine, soit sur le liquide filtré. Il montre que le chiffre d'acidité obtenue varie parallèlement au chiffre des cendres.

Plus intéressante que l'acidité totale d'une farine est la détermination de son acidité réelle; c'est-à-dire de son Ph. Car c'est de ce chiffre que dépendent surtout les phénomènes qui se produisent dans la pâte (gonflement, activité diastasique, etc.). Nous avons à ce sujet les chiffres de Berliner et J. Koopman (6) établis soit par indicateur coloré, soit électrométriquement. Ce dernier procédé étant de beaucoup préférable pour un milieu trouble.

Voici quelques chiffres obtenus :

Cendres.	0,37	0,45	0,50	0,60	0,70	0,88	0,92	1,20
Ph. . . .	5,97	6,15	6,20	6,35	6,25	6,40	6,44	6,45

Ces chiffres montrent une diminution de l'acidité, corrélatrice à une augmentation du pourcentage en cendre.

Enfin, un rôle essentiel joué par les matières minérales au cours de la panification est le rôle de tampon du Ph. Les réactions enzymatiques au cours de la fermentation produisent des acides libres (acide carbonique, acide lactique, etc.), qui tendraient à augmenter l'acidité ou si l'on veut à diminuer le phosphore.

Or, comme Jessen Hansen l'a montré : un Ph de 5 correspond à l'activité maxima des diastases contenues dans le milieu. De sorte que la fermentation aurait tendance à s'accélérer très vite au fur et à mesure de la production d'acide. Les cendres, en fixant ces acides, s'opposent à une variation trop rapide au point qu'il est difficile avec certaines farines sombres d'obtenir l'acidité voulue.

Comme autres travaux sur les matières minérales du blé, nous ne saurions passer sous silence ceux de Posternak (27), qui s'est surtout attaché à établir et à séparer les différentes combinaisons organiques dans lesquelles elles entrent. Il faut également citer un travail récent de M. Mogos (22), qui, tout en se rapportant spécialement aux traitements chimiques des farines, a trait à l'influence de matières minérales dans la panification.

CHAPITRE II

Techniques utilisées

Séparation des éléments constitutifs de la farine

Nous avons utilisé la méthode classique d'extraction du gluten dans la farine. Chaque extraction portait sur 100 gr. de farine afin d'obtenir une quantité suffisante de produits pour les déterminations ultérieures. On fait avec les 100 gr. de farine et 40 à 50 cm³ d'eau distillée un pâton que l'on pétrit au mortier puis à la main jusqu'à parfaite homogénéité. Il y a lieu de ne mettre que juste l'eau nécessaire pour faire la pâte, un excès donnant une pâte molle et une difficile extraction du gluten. Le pâton est mis à lever pendant une demi-heure exactement. Le travail diastasique ayant en effet tendance à solubiliser les matières minérales de la farine, il était nécessaire pour avoir des résultats comparables, d'opérer dans des conditions bien constantes.

On malaxe ensuite le pâton sous un mince filet d'eau jusqu'à entraînement complet de l'amidon. Comme

liquide d'entraînement l'eau distillée seule donne un gluten mou et peu consistant à cause de sa tendance à faire gonfler le gluten et à solubiliser une partie des protéines. Par ailleurs les farines bisées provenant des parties externes du grain contiennent une certaine proportion de matières mucilagineuses qui, solubilisées dans l'eau distillée, s'opposent à la réunion des grains de gluten et en rendent l'extraction difficile. Pour pallier dans une certaine mesure à ces difficultés, nous avons utilisé une solution à 3 % de sulfate de soude cristallisé, exempt de phosphore, chaux et magnésie, et dont l'emploi nous a donné d'excellents résultats.

L'entraînement terminé, le gluten est rapidement lavé à l'eau distillée, essoré et pesé. Du liquide d'entraînement on sépare l'amidon par centrifugation, on le lave deux fois à l'eau distillée pour en retirer les matières minérales solubles puis on le sèche à 110°. Il contient évidemment en dehors de l'amidon proprement dit les parties de l'écorce éventuellement contenues dans la farine.

Le liquide d'entraînement contient, en plus des sels minéraux solubles, des dextrines et des albumines peu condensées, solubles dans l'eau. Une partie de celles-ci coagulent à l'ébullition. Le coagulat est séparé par centrifugation et joint au gluten dont il ne constitue d'ailleurs qu'une très faible partie (1 % environ). Le reste du liquide est évaporé à sec.

PESÉE AU GLUTEN

La difficulté généralement signalée pour obtenir des poids de gluten constant réside dans l'essorage du gluten après extraction. Il se fait en général par malaxage à la main jusqu'à commencement d'adhérence. Nous avons remplacé ce procédé par une centrifugation énergique. L'eau, autre que celle de gonflement, vient à la surface. On retire le gluten du tube et on pèse.

MINÉRALISATION

La méthode généralement utilisée pour obtenir des résultats précis est la minéralisation par un oxydant en milieu liquide. Cet oxydant peut être le mélange azoto-sulfurique, l'acide nitrique fumant, le perhydrol, etc. Cette méthode ne peut malheureusement s'appliquer qu'à de faibles quantités, quelques grammes au maximum, de matières organiques.

Etant donné les poids de matières à minéraliser, nous avons utilisé la méthode par combustion. Nous n'avons utilisé que des capsules en platine pour éviter toute attaque de la couverte de la porcelaine. Il est absolument nécessaire d'avoir des cendres bien blanches. Breteau (10) a, en effet, montré que le charbon résiduel retient énergiquement calcium et magnésium, surtout dans un milieu alcalin et phosphaté, qui est réalisé dans nos expériences. La matière à brûler placée dans une capsule de platine est introduite au four électrique chauffé modérément vers 600 degrés, de

façon à éviter autant que possible les pertes par entraînement. On laisse brûler jusqu'à obtention de cendres blanches. Ces cendres contiennent une certaine proportion de silice qui, non seulement pourrait gêner dans les dosages ultérieurs du phosphore, mais encore donne avec les bases chaux et magnésie des silicates difficilement attaquables aux acides. Pour l'éliminer, on reprend les cendres par 2 gr. environ du mélange de soude caustique et carbonate de soude en parties égales, et on chauffe jusqu'à fusion. Le mélange, une fois refroidi, est repris par l'acide nitrique dilué pour décomposer les silicates. (Il y a lieu de reprendre par l'acide nitrique plutôt que par l'acide chlorydrique qui gênerait dans les dosages ultérieurs de phosphore). La solution est évaporée au bain-marie jusqu'à siccité puis chauffée à l'étuve vers 150° pendant deux heures pour insolubiliser la silice. On reprend alors par l'eau légèrement acidulée par l'acide nitrique, on filtre et on complète le filtrat à 50 cm³.

ARTICLE II

Dosage du phosphore

Les cendres des farines étudiées contenaient essentiellement et par ordre d'importance :

Acide phosphorique — Alcalins — Magnésie — Chaux — Silice (des traces de fer ou métaux lourds que nous avons négligés dans nos déterminations). En

sorte que, après élimination de la silice, nous n'avions en présence que : Acide phosphorique, chaux et magnésie, sans d'autres sels gênants pour leur dosage.

Les quantités minima à doser étaient :

Pour P_2O_5 4 mmgr.

Pour MgO 2 mmgr.

Pour CaO 1 mmgr.

La moyenne étant de 10 mmgr. pour le phosphore, 6 mmgr. pour la magnésie et 3 à 4 mmgr. pour la chaux, quantités suffisantes pour utiliser les méthodes courantes sans erreurs exagérées.

1° *Dosage du phosphore*

HISTORIQUE

Les méthodes de dosage du phosphore les plus indiquées pour des quantités relativement faibles sont celles qui utilisent la précipitation du phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammonium. Voici un mode opératoire, d'après Treadwell (28), qui nous a donné d'excellents résultats :

50 cm^3 de la solution contenant au plus 0 gr. 1 de P_2O_5 sont traités dans un bécher par 30 cm^3 de nitrate d'ammonium à 30% et 30 cm^3 d'acide nitrique pur. On chauffe à l'ébullition et on ajoute peu à peu une solution de molybdate d'ammonium à 3 %, à raison de 120 cm^3 par décigramme de P_2O_5 . On maintient une douce ébullition pendant un quart d'heure environ, puis on laisse reposer. Les différences entre les diverses méthodes de dosages utilisant cette technique con-

sistent dans les procédés employés pour l'évaluation du précipité.

Citons en premier lieu les méthodes pondérales :

La plus simple consiste à laver le précipité et le chauffer à l'étuve plusieurs heures vers 170° de façon à avoir le phosphomolybdate pur et on pèse.

Une modification intéressante surtout pour le dosage de faibles quantités de phosphore est celle indiquée par Posternak et mise au point par M. le Professeur Manceau (20).

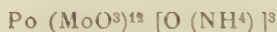
Elle consiste à transformer le phosphomolybdate d'ammonium en phosphomolybdate de baryum, de composition bien définie et d'un poids moléculaire excessivement élevé (8.113).

On recueille le précipité précédent, on le lave, on le redissout dans l'ammoniaque diluée à 10 %, et on le reprécipite par un excès d'une solution de chlorure de baryum.

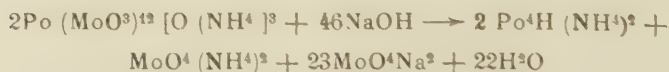
Les méthodes volumétriques sont de deux sortes :

Les premières consistent à redissoudre le précipité lavé jusqu'à neutralité par un excès de soude titrée et à titrer cet excès.

Le précipité de phosphomolybdate a la formule :



la soude donne la réaction suivante :



Un calcul simple montre qu'un centimètre cube de soude normale absorbée correspond à 0 gr. 001348 de phosphore.

La modification de Neumann consiste à chasser par ébullition l'ammoniaque fixée au phosphomolybdate de façon à augmenter encore le nombre de centimètres cubes de soude absorbés.

La deuxième méthode indiquée par M. le Professeur Leulier (18) consiste à doser le phosphomolybdate par formol-titration. On dose ainsi directement l'ammoniaque par la formol-titration au lieu de l'éliminer par distillation.

Ayant à doser des quantités relativement importantes de phosphore, nous avons utilisé la première méthode volumétrique qui, très rapide, donne cependant des résultats très précis.

TECHNIQUE

Le précipité obtenu comme précédemment est séparé soit par filtration, soit par centrifugation, selon la méthode souvent recommandée par M. le Professeur Morel (24), on lave d'abord à l'acide nitrique à 3 % pour éliminer l'excès de sels, puis avec une solution de nitrate de potasse à 5 % jusqu'à parfaite neutralité. On dissout alors le phosphomolybdate dans un excès de soude normale et on titre cet excès par HCl normale. La méthode par centrifugation permet des lavages rapides et très efficaces. Nous avons également utilisé avec succès la filtration par le vide avec des filtres en poudre de verre comprimé (Schott à Iéna), n° 2 G. Mais dans ce cas, il est nécessaire d'avoir un précipité à gros grains si l'on veut éviter des entraînements.

Méthodes classiques de séparation quantitative du calcium et du magnésium

La séparation quantitative de la chaux et de la magnésie a donné lieu par suite de sa difficulté à un nombre considérable de recherches.

D'une façon générale, elle est basée sur la précipitation de la chaux à l'état d'oxalate de chaux dans des conditions où l'oxalate de magnésie ne précipite pas. L'expérience a montré qu'il est impossible d'empêcher par cette méthode un entraînement partiel de la magnésie par la chaux, de sorte que le chiffre obtenu pour la chaux est toujours trop fort et celui de la magnésie trop faible.

Les travaux qui ont été publiés sur la question tendaient à déterminer les conditions optima pour un entraînement minimum de magnésie, et l'on peut résumer dans le tableau suivant — d'après l'indication de différents auteurs — l'influence des divers réactifs généralement utilisés (Lemarchands) (17).

Influence

	Défavorable	Favorable
Frésenius.	Excès d'oxalate d'ammoniaque ; liqueur faiblement alcaline.	NH ₄ Cl. Acidification, excès important de NH ₃ ; dilution ; double précipitation.
Richards.	Excès d'oxalate d'ammoniaque ; augmentation du temps de repos après filtration.	NH ₄ Cl ; dilution ; présence d'ions H pendant la précipitation.
Korte.	N'a reconnu aucune influence défavorable à l'addition d'un excès des corps suivants : oxalate d'ammoniaque, NH ₄ OH, NH ₄ Cl. La température est sans influence, seule la concentration des ions Mg influe.	

	Défavorable	f avorable
Murmann.	NH ₄ Cl s'il y a beaucoup de Mg et peu de Ca, NH ₄ OH, acide acétique.	Pipéridine, aniline, quinoléine.
G. Luff.	Mêmes observations, sauf pour l'acide acétique.	Repos à froid, filtration immédiate, dilution.

Cet ensemble de conclusions est plutôt le résultat de travaux analytiques que de recherches méthodiques sur les causes physiques ou chimiques des erreurs qui se produisent. Nous trouvons celles-ci exposées dans la thèse de M. Lemarchands (qui, tout en fixant les causes des phénomènes, donne la méthode permettant d'obtenir la précision optima). Il constate d'abord la formation d'un sel double, oxalate de magnésium, oxalate d'ammonium soluble et stable en solution seulement. Partant de ce fait, il établit l'influence simultanée du chlorure d'ammonium et de l'oxalate d'ammonium sur l'oxalate de magnésium et montre que selon les concentrations trois cas peuvent se présenter :

1° L'oxalate de magnésium reste en solution; la concentration de l'oxalate d'ammonium est insuffisante pour provoquer la formation d'une solution sursaturée d'oxalate de magnésium.

2° Cette sursaturation se produit et l'oxalate de magnésium précipite.

3° Si la concentration augmente, l'excès d'oxalate provoque la redissolution de l'oxalate de magnésie.

Dans ce troisième cas, l'entraînement est minimum alors que par action de masse la précipitation de la

chaux est maxima. L'auteur admet qu'il est impossible néanmoins d'avoir une séparation totale et fixe l'entraînement minimum à 0,9 MgO pour 1000 CaO.

Le cas est légèrement différent quand on opère en présence de phosphates ; on doit alors se placer en solution acétique pour éviter la précipitation des phosphates et dans ces conditions ces conclusions ne s'appliquent plus.

Le mode opératoire à suivre est celui donné par Delbet et P. Breteau (10). Nous citons textuellement ces auteurs :

« La solution chlorhydrique, à laquelle est ajouté un
« peu de chlorure d'ammonium, est additionnée d'am-
« moniaque jusqu'à presque neutralisation, puis d'acide
« acétique et d'acétate d'ammoniaque, et le tout est
« chauffé jusqu'à commencement d'ébullition.

« Le précipité formé est lavé. Il contient tout le sesqui-
« oxyde de fer, mais souvent aussi de petites quantités
« de calcium, de magnésium, d'acide phosphorique. Il
« est séché puis fondu de nouveau avec du carbonate
« de sodium et le produit de la calcination est traité
« comme précédemment.

« Après séparation du fer, toutes les solutions acéti-
« ques réunies sont convenablement concentrées par
« évaporation au bain-marie, puis, par addition d'oxa-
« late d'ammonium, le calcium est précipité de cette
« solution acétique à l'état d'oxalate de calcium.

« Le précipité est recueilli et soigneusement lavé.
« Après examen au microscope de la pureté de l'oxalate
« obtenu, le calcium est déduit du dosage de l'oxalate
« au moyen d'une solution titrée de permanganate de
« potassium.

« Si l'examen microscopique ne donne pas satisfac-

« tion, le précipité est redissous dans le minimum
 « d'acide chlorhydrique dilué et la solution est addition-
 « née d'acétate d'ammoniaque acétique et d'un peu
 « d'oxalate d'ammonium. Le précipité d'oxalate de cal-
 « cium reformé est traité comme ci-dessus.

« Les liqueurs acétiques séparées de l'oxalate de cal-
 « cium sont réunies, puis alcalinisées par de l'ammo-
 « niaque. Après douze heures de repos au moins, on
 « filtre pour séparer le précipité éventuellement formé.
 « Ce précipité contient habituellement du calcium, du
 « magnésium, de l'acide phosphorique. Après lavage il
 « est dissous dans le minimum d'acide chlorhydrique
 « dilué ; la solution chlorhydrique est neutralisée par
 « de l'ammoniaque et réacidifiée par de l'acide acétique.
 « Au bout de deux jours on sépare et on dose le pré-
 « cipité d'oxalate de calcium qui a pu éventuellement
 « prendre naissance. Toutes les solutions privées de
 « calcium sont réunies, évaporées à sec, et le résidu
 « séché est calciné avec précautions dans une capsule
 « de platine pour éliminer les sels ammoniacaux. Le
 « résidu obtenu est dissous au bain-marie, dans le mi-
 « nimum d'acide chlorhydrique dilué. La solution est
 « ensuite additionnée de phosphate d'ammoniaque et de
 « 1/5 en volume d'ammoniaque pure, puis abandonnée
 « à elle-même pendant 3 à 4 jours. Le précipité obtenu
 « contient tout le magnésium. Il est recueilli, lavé som-
 « mairement avec de l'ammoniaque au 1/5, redissous
 « dans le minimum d'acide chlorhydrique et la solution
 « est rendue acétique par addition d'acétate d'ammo-
 « niaque acétique. La solution demeurée limpide ou, le
 « cas échéant, filtrée après 24 heures, est additionnée
 « d'un peu de citrate d'ammoniaque. Le phosphate am-
 « moniac-magnésien se dépose peu à peu très bien cris-
 « tallisé.

« Au bout de trois ou quatre jours, après vérification
 « microscopique de la pureté des cristaux, on recueille
 « le précipité, on le lave avec de l'ammoniaque au 1/5,

« puis on le dissout dans quelques centimètres cubes
« d'acide chlorhydrique dilué et après addition d'acé-
« tate de sodium, on procède au dosage du magnésium
« au moyen de la solution titrée d'urane convenable.

« Tous les liquides d'où s'est déposé du phosphate
« ammoniaco-magnésien sont réunis et sont concentrés
« par évaporation. On s'assure qu'ils ne contiennent
« plus ni calcium ni magnésium en répétant les opéra-
« tions précédentes, sur le résidu privé de sels ammo-
« niacaux. »

ARTICLE 4

Mise au point d'une technique de séparation quantitative du calcium et du magnésium

Le nombre des méthodes de dosage du magnésium, publiées au cours des dix dernières années est important. Ces méthodes ont en général comme point de départ le phosphate ammoniaco-magnésien dans lequel on dose l'ion phosphate par voie pondérale ⁽¹⁾ ou volumétrique ⁽²⁾ ou colorimétrique ⁽³⁾.

En 1927, Mousseron ⁽²³⁾ a indiqué une technique permettant de doser l'ammoniaque du phosphate ammoniaco-magnésien avec l'appareil de Parnass et Wagner. Nous étions sur le point de publier une méthode de séparation quantitative du calcium et du magnésium, s'inspirant de celle de Mousseron. Nous avons été devancé par R. Wolff et M. Train ⁽³⁰⁾ qui ont publié tout récemment ⁽⁴⁾ une micro-méthode de dosage

(1) Hirth (14).

(2) Canals (8), Copeaux (9), Deniges (11).

(3) Bell-Doisy (5), Kramer-Tisdall (16).

(4) La publication de MM. Wolff et Train date en effet du 21 mai 1932.

du magnésium dans les tissus animaux et en présence de calcium.

La technique indiquée par R. Wolff et M. Train suppose la séparation préalable du calcium à l'état d'oxalate; nous avons montré précédemment les inconvénients que présente cette opération. C'est pour les éviter que nous avons eu recours à la technique dont nous donnons les détails : Opérant sur des tissus végétaux, nous n'avons pas cru devoir utiliser le citrate d'ammonium pour l'élimination du fer (1).

Nous avons également adapté notre macro-méthode à la micro-analyse.

PRINCIPE

Le principe en est le suivant :

Dans la solution légèrement acide des phosphates, on ajoute un gros excès de phosphate alcalin, du chlorure d'ammonium en forte proportion et on précipite par l'ammoniaque la chaux à l'état de phosphate tricalcique $(\text{PO}_4)^2 \text{Ca}^3$ et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On recueille ce précipité, on le sépare des sels et de l'ammoniaque en excès, on dose l'ammoniaque combiné après déplacement par la soude et distillation. On a ainsi la magnésie dans le résidu de distillation. On dose le phosphore total contenu dans le précipité. Par différence on a la chaux.

TECHNIQUE

Le point délicat de ce dosage est la précipitation complète de la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, sans phosphate de magnésie.

(1) Celui-ci représente en effet 1/15^e à 1/20^e du poids de magnésium.

Le mode opératoire suivant, d'après Treadwell, nous a donné d'excellents résultats: La solution légèrement acide d'ions Mg^{++} et Ca^{++} renfermant 10% environ de chlorure d'ammonium, est traitée par un excès de phosphate d'ammonium. On chauffe vers 80° , on ajoute lentement, en agitant, de l'ammoniaque à 10 % environ jusqu'à précipitation des phosphates. On ajoute alors un volume de NH^3 à 10 % égal au quart environ de la solution étudiée et on laisse refroidir. Treadwell indique qu'à ce moment la précipitation est complète et n'a lieu que sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. En réalité, et surtout pour de faibles concentrations en ions Mg^{++} , la précipitation ne se produit que peu à peu et il est nécessaire de laisser reposer 10 heures environ.

Le précipité est alors nettement cristallin, ce qui est indispensable pour obtenir des résultats précis.

Le précipité est filtré, lavé à l'ammoniaque à 3 % pour éliminer les sels ammoniacaux en excès, puis avec l'alcool à 50° , jusqu'à élimination complète de l'ammoniaque et non alcalinité du filtrat à la phtaléine. (Nous utilisons pour le lavage de l'alcool à 50° , le phosphate ammoniaco-magnésien étant légèrement hydrolysé dans l'eau distillée). On dissout alors le précipité dans l'acide nitrique dilué. Cette solution est introduite dans le ballon d'un appareil à distiller. On alcalinise par la soude et on distille l'ammoniaque qu'on reçoit dans un excès d'acide titré N/10 ou N/100 selon la quantité dosée. On dose l'excès d'acide :

1 cm^3 d'acide N/10 fixé par l'ammoniaque correspond à 2 mmgr. 432 de Mg.

On redissout alors le résidu de distillation dans le ballon et on y dose le phosphore total, d'où résulte le calcium.

Calcul. — Soit N^1 le nombre de cm^3 d'acide N/10 fixé par l'ammoniaque. 1 cm^3 correspond à 3,1 mmgr. de phosphore.

Soit, d'autre part, N^2 le nombre de cm^3 de soude N fixé dans le dosage du phosphore dans la méthode précédente ; ils correspondent à $1,348 \times N^2$ mmgr. de phosphore. La quantité de phosphore correspondant au calcium est $2 = (N^2 \times 1,348) - (N^1 \times 3,1)$, d'où la

quantité de Ca = $\frac{2 \times 120}{62}$ puisque 2 P correspondent à 3 Ca.

AVANTAGES DE LA MÉTHODE

Cette méthode de dosage de la magnésie permet d'opérer sur de très petites quantités. Elle pourrait évidemment servir au dosage du phosphore qu'on précipiterait par un excès de mixture magnésienne, à condition bien entendu de ne pas opérer en présence de chaux ou de sels de métaux lourds qui fixeraient une partie du phosphore sous une autre forme que le phosphate ammoniaco-magnésien, de plus dans cette méthode la chaux et la magnésie restant dans le ballon il est possible, à titre de contrôle, d'appliquer la méthode classique de séparation sur une partie aliquote du résidu de distillation.

REMARQUES SUR L'APPAREILLAGE UTILISÉ

Pour la distillation de l'ammoniaque, nous avons utilisé avec succès un erlenmeyer en pyrex de 250 cm³ surmonté d'une colonne de Vigreux pour éviter tout entraînement de soude caustique. Les vapeurs étaient condensées dans un réfrigérant à boule muni d'une allonge dont l'extrémité plongeait dans l'acide titré.

Dans la technique micro-analytique, nous avons utilisé pour la distillation de l'ammoniaque l'appareil de Parnass et Wagner.

En résumé, la marche des opérations au cours du dosage est la suivante :

1° Dissolution des éléments minéraux dans un volume donné, soit 50 cm³ ;

2° Prélèvement de 10 cm³ et dosage du phosphore total ;

3° Sur les 40 cm³ restant, dosage de la chaux et de la magnésie.

CRITIQUE DE LA MÉTHODE

Nous avons vérifié la méthode :

1° Sur une solution titrée de phosphate de soude ;

2° Sur un mélange connu de sels de chaux et magnésie.

Les résultats obtenus sont consignés dans les deux tableaux suivants :

N ^{os} de la prise d'essai	Correspondance en NH ₃ calculée	NH ₃ trouvée
I	11 cm ³ 5 N/10	11 cm ³ 35 N/10
II	5 cm ³ 75 N/10	5 cm ³ 6 N/10
III	17 cm ³ 25 N/50	17 cm ³ 6 N/50
IV	5 cm ³ 75 N/50	6 cm ³ N/50

Dans le deuxième cas, nous sommes partis de carbonate de chaux et magnésie reprécipités, lavés et séchés et dont nous avons fait une solution acide à un titre très exact par pesée :

Poids prélevé		Poids trouvé	
Mg	Ca	Mg	Ca
50	50	48,5	51
50	25	50	24,5
25	10	25,5	9,6
10	5	10,3	5,1

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Limitation du travail

Nous tenons à signaler que notre effort s'est volontairement limité à suivre la répartition et les variations du phosphore total, de la magnésie et de la chaux dans les éléments constitutifs d'une farine et dans les différentes fractions d'une même farine. Les échantillons que nous avons utilisés provenaient, ainsi que nous l'avons dit, de blé tendre français et de blé tendre canadien. Il est évident que les mêmes recherches pourraient être pratiquées sur des farines de blé dur.

Il serait intéressant de connaître les variations du potassium et de la silice dans les mêmes conditions et surtout les variations des éléments dosés pendant la fermentation.

Il y aurait un égal intérêt à déterminer sur les mêmes fractions la nature des combinaisons phosphorées, c'est-à-dire phosphore lipidique et phosphore total.

CHAPITRE II

ARTICLE I

Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont condensés dans les quatre tableaux suivants. Ils sont donnés en mmgr. de phosphore, magnésie et calcium pour 100 gr. de farine.

Nous rappelons que la farine n° 1 est estimée à 50 %, la farine n° 2 à 10 %, la farine n° 3 à 10 % et la farine n° 4 à 5 %.

TABLEAU I

Blé français

Numéros des farines	Poids de gluten humide exprimé en gr. Pour 100 gr. de farine	Poids de gluten sec exprimé en gr. Pour 100 gr. de farine	Rapport gluten humide
			gluten sec
1	32,32	9,14	3,5
2	26, 17	7,96	3,3
3	37,92	12	3,15
4	38,7	13,1	2,95

TABLEAU II

Blé français

Numéros des farines	Éléments minéraux rattachés au gluten contenu dans 100 gr. de farine			Éléments minéraux rattachés à l'amidon contenus dans 100 gr. de farine			Éléments minéraux de la portion soluble de 100 gr. de farine		
	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.
1	10,75	1,8	0,63	27	4,2	1,1	16,85	8,4	3,6
2	16,25	5,25	3,6	29	8,25	4,8	33	24	13,5
3	30,25	4,2	2,9	21,5	3,8	1,8	61,25	38	18,25
4	26,2	6,4	3,8	31,4	7,9	4,8	84,7	44	25,2

TABLEAU III

Blé du Canada.

Numéros des farines	Poids de gluten humide exprimé en gr. pour 100 gr. de farine	Poids de gluten sec exprimé en gr. pour 100 gr. de farine	Rapport gluten humide
			gluten sec
1	38	12,19	3,1
2	49,55	17,55	2,84
3	44,85	15,76	2,9
4	45,75	18,75	2,48

TABLEAU IV

Blé du Canada.

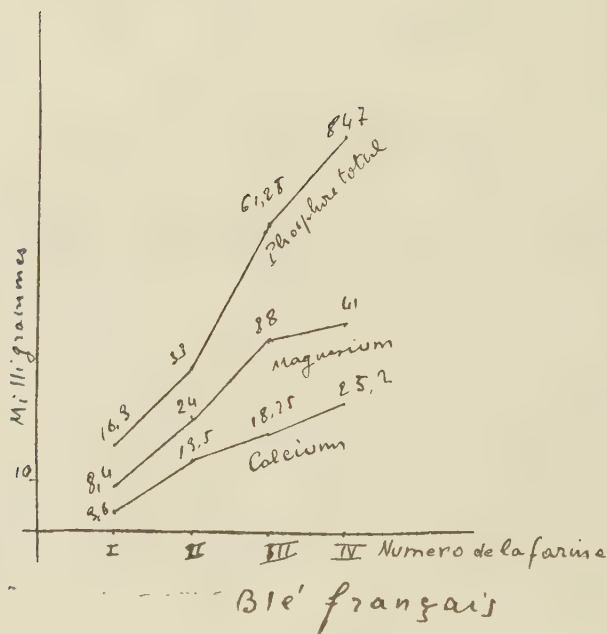
Numéros des farines	Eléments minéraux rattachés au gluten contenu dans 100 gr. de farine			Eléments minéraux rattachés à l'amidon contenu dans 100 gr. de farine			Eléments minéraux de la portion soluble de 100 gr. de farine		
	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.
1	14,8	2,1	1,25	20,2	4,8	1,25	20,9	15	11,2
2	41	11,75	4,6	53	13,6	5,4	62	45	25,1
3	31	4,7	3,25	34,5	5,1	3,9	79	44,4	24
4	44	9,4	4,2	43	7,2	4,1	91	51	28

TABLEAU V

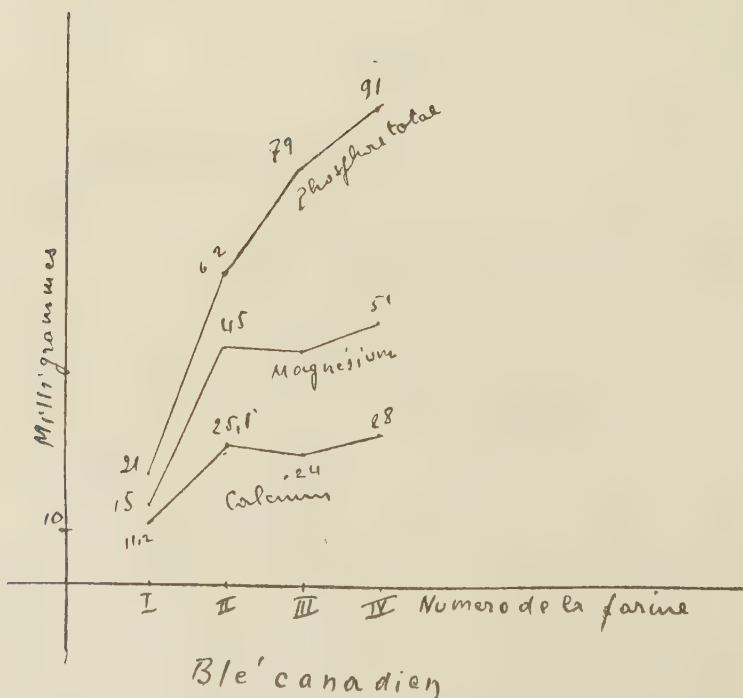
Résultats rapportés à cent grammes de gluten sec.

Numéro des farines	BLÉ FRANÇAIS			BLÉ CANADIEN		
	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.	P en mmgr.	Mg en mmgr.	Ca en mmgr.
1	109	19,7	7,1	122	17,3	10
2	190	66	45,25	235	66	26,4
3	178	35	24,1	200	30,2	21
4	200	48,5	29	235	50	22,5

Nº 6



Nº 7



ARTICLE II

Interprétation et exposé des résultats

Comme nous l'avons déjà dit, d'une façon générale les cendres augmentent dans le grain de blé quand on va du centre à la périphérie. Voyons s'il en est de même dans les éléments de la farine et pour chaque constituant des cendres.

1° *Parties solubles dans l'eau.* — L'examen des tableaux II pour le blé français et IV pour le blé du Canada montre que la variation est la même en ce qui concerne le phosphore ; par contre la magnésie augmente d'abord rapidement du n° 1 au n° 2 puis a tendance à se stabiliser. Il en est de même pour la chaux. Cette constatation est surtout caractéristique pour le blé canadien (Voir graphique p. 52).

2° *Amidon.* — En dehors des combinaisons possibles de l'amidon avec des matières minérales, combinaisons dont l'existence est d'ailleurs incertaine, nous pouvons rattacher les éléments dosés dans l'amidon impur obtenu, à 3 origines différentes :

1) Sels insolubles dans l'eau et non hydrolysés, par les diastases, comme l'oxalate de chaux, le phosphate de chaux, complexes organo-métalliques.

2) Matières minérales très stables apportées par les débris de son toujours contenus dans la farine en proportion plus ou moins grande.

3) Ions minéraux éventuellement absorbés par le

colloïde que constitue l'amidon. L'examen des chiffres fournis pour l'amidon ne peut avoir qu'une valeur très relative étant donnée la nature diverse des substances entraînées avec lui : amidon, fragments d'écorce, poussières insolubles, etc...

Les fragments de son en particulier, par leur haute teneur en matières minérales, faussent les résultats.

Dans l'ensemble les quantités de phosphore sont à peu près constantes en ce qui concerne le blé français et croissent nettement pour le blé canadien, du n° 1 au n° 2, pour décroître ensuite. Cette décroissance n'est due qu'à la diminution du poids d'amidon. Les bases suivent en général la même courbe pour les mêmes raisons. La plus faible teneur en cendres de la farine n° 1, malgré sa teneur plus élevée en amidon, est due à l'absence à peu près complète de débris cellulosiques.

3° *Gluten*. — Si nous considérons simplement les chiffres obtenus pour 100 grammes de farine, nous trouvons :

a) Pour le blé français : Une progression régulière des quantités de phosphore fixées au gluten ;

Une augmentation rapide de la magnésie quand on passe du n° 1 au n° 2, puis une stabilisation nette de cette quantité après même un léger fléchissement au n° 3 ;

Une variation analogue des quantités de chaux.

b) En ce qui concerne le blé du Canada : Une augmentation rapide des quantités de phosphore du n° 1 au n° 2, puis une stabilisation de la proportion à

partir du n° 2, avec même un léger fléchissement au n° 3 ;

Une augmentation rapide de la quantité de magnésie du n° 1 au n° 2 suivie d'une diminution très nette de cette quantité au n° 3 ;

Une augmentation rapide du n° 1 au n° 2 pour le calcium, suivie d'une stabilisation de ces quantités. Ces chiffres globaux ne peuvent donner de sérieuses indications, par suite de la variation des poids de gluten selon les farines.

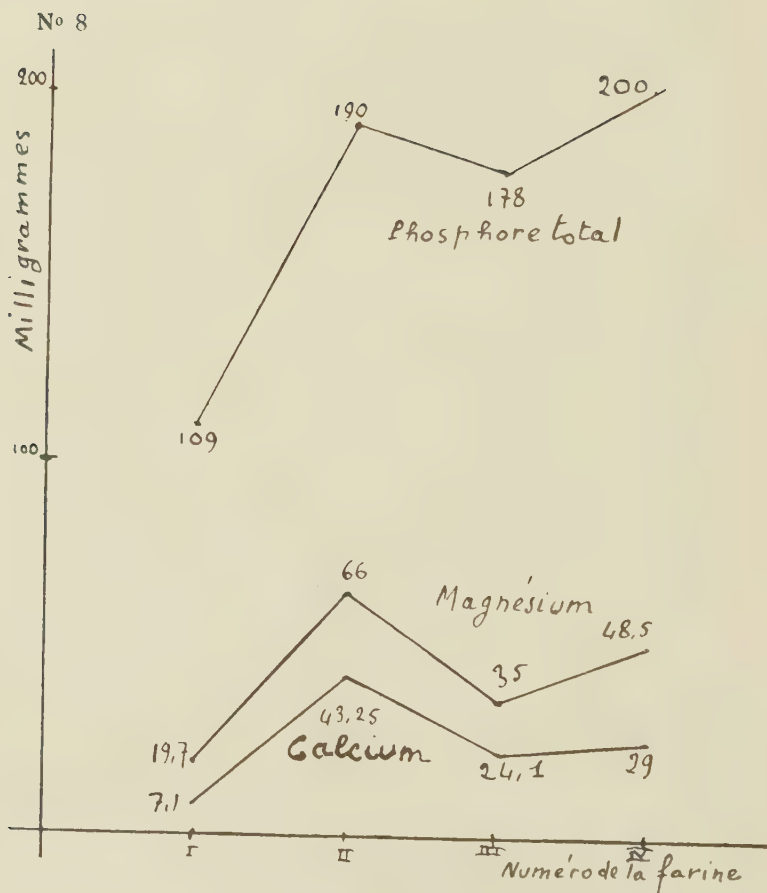
Considérons par contre les quantités de matières minérales contenues dans 100 grammes de gluten (tableau V). Leurs variations sont schématisées par les courbes ci-après p. 56 :

L'allure des courbes est légèrement modifiée par rapport à celle des quantités absolues de phosphore. Dans les deux cas, blé français et blé canadien :

1° Les quantités de phosphore montent rapidement de la farine n° 1 à la farine n° 2, puis se stabilisent sensiblement à partir de cet échantillon avec une légère diminution au n° 3.

2° Pour le magnésium une croissance également très rapide du n° 1 au n° 2 suivie d'une décroissance plus marquée que pour le phosphore.

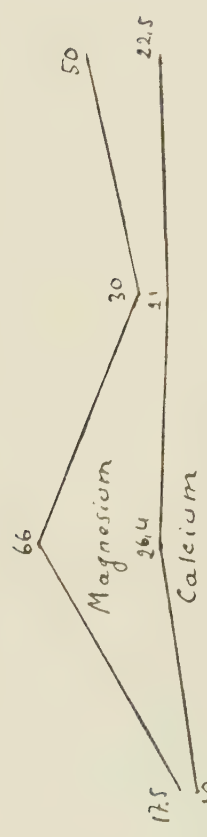
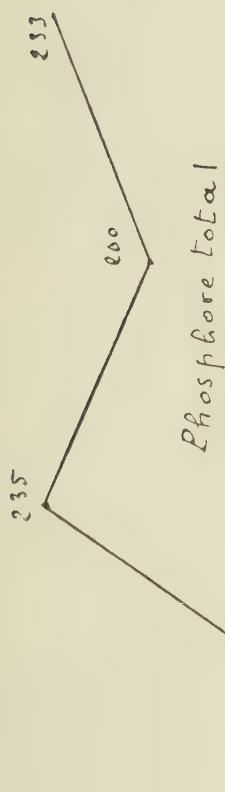
3° Courbe analogue pour le calcium avec cependant une décroissance moins marquée après le n° 2 que pour le magnésium. Peut-on dans ces conditions admettre avec Neumann que le phosphore et le magnésium sont plutôt liés aux protéines et le calcium à l'amidon ? Il est logique d'admettre en effet que, si cette loi était exacte, c'est dans le gluten que ces



Ble français

100

Milligrammes



IV Numéro des farines

III

II

I

Ble' du Canada

tendances opposées seraient le mieux affirmées et qu'au maximum pour le phosphore et le magnésium correspondrait un minimum pour le calcium.

L'examen des courbes montre qu'il n'en est rien et que les maxima pour ces trois corps se correspondent. De même si le calcium suivait de préférence l'amidon nous devrions trouver dans les chiffres obtenus pour l'amidon, un rapport calcium-magnésium plus fort que celui obtenu pour le gluten. L'examen des tableaux n° II et n° IV montre qu'il n'en est rien.

Les combinaisons possibles du gluten avec les bases peuvent, à notre avis, se rapporter à deux espèces générales :

1° Combinaisons chimiques réelles entre les groupements acides de la protéine et la base ;

2° Combinaisons d'adsorption entre le colloïde protéine et les ions métalliques en présence.

En ce qui concerne les premières il est logique d'admettre qu'elles seront surtout fournies par la plus forte des bases en présence, (tout en restant susceptible de donner des combinaisons insolubles). Ce serait ici la chaux.

Quant aux secondes elles se produisent d'autant plus facilement que la base est plus faible, ou, si l'on veut, plus facilement hydrolysable. Ce serait le cas de la magnésie, de préférence à la chaux.

Dans l'ignorance où l'on est de la nature chimique exacte des protéines et des combinaisons d'adsorption auxquelles elles donnent lieu ; dans l'ignorance également de l'action des diastases sur ces différentes combinaisons, il paraît difficile de savoir si tel élé-

ment est lié à un constituant de la farine plutôt qu'à un autre.

Un fait non moins intéressant à notre avis révélé par les courbes n° 8 et n° 9, réside dans les différences de concentration de gluten en éléments minéraux. La concentration maximum étant dans le gluten de la farine n° 2, il nous paraît possible d'en donner une explication acceptable en reprenant la division précédente en deux classes des combinaisons protéine-éléments minéraux.

De ces deux classes : les premières (combinaisons chimiques réelles) sont vraisemblablement peu stables en présence d'eau et de diastases, étant donné la faiblesse des fonctions chimiques qui entrent en jeu, et qui sont par suite assez rapidement détruites.

Les secondes par contre (combinaisons d'adsorption) sont stables tant que la protéine reste intacte et ne dépendent que de la concentration des électrolytes en présence et de la nature colloïdale de la protéine.

Pour préciser ce dernier point, la quantité de matières absorbées est proportionnelle au nombre des micelles du colloïde.

En effet le grain de blé s'accroissant du centre à la périphérie il est vraisemblable que l'on est en présence de protéines de plus en plus évoluées, c'est-à-dire de plus en plus condensées et par suite de moins en moins aptes à fixer une matière par adsorption. Il y aurait lieu de faire exception pour la farine n° 1 qui doit contenir encore des protéines peu évoluées, à état colloïdal encore mal affirmé.

Si l'on admet cette façon de voir, ce serait évidem-

ment la farine moyenne (correspondant aux parties moyennes de l'albumen), qui présenterait le maximum de matières minérales adsorbées. Les quantités diminueraient pour les farines n° 3 et n° 4 ; cette diminution étant compensée pour la farine n° 4 par une augmentation de la teneur en matières minérales et peut-être aussi par une activité diastasique plus faible.

Un autre fait qui nous pousse à admettre l'importance de ces combinaisons d'adsorption est le suivant :

Si l'on fait le rapport des quantités de phosphore, de magnésium ou de calcium contenues par exemple dans le gluten, au phosphore total ou au phosphore-magnésium ou calcium soluble dans l'eau, ceci dans les 4 types de farines, on trouve des chiffres décroissant régulièrement.

Il semblerait que l'action hydrolysante des diastases, par ailleurs très rapide, tendrait vers une limite qui serait à peu près celle des matières minérales adsorbées, beaucoup moins sensibles à l'action des diastases ou de l'eau seulement, que les combinaisons réelles.

INFLUENCE SUR LA PANIFICATION

Voyons maintenant dans quelles mesures les déterminations que nous avons faites peuvent intéresser la panification.

Une des qualités essentielles du gluten en panification est son pouvoir de gonflement dans des conditions données.

On sait que les protéines complètement déminéralisées gonflent très peu. Ici la question ne semble pas se poser car il suffit de très faibles quantités d'ions minéraux pour assurer un gonflement normal.

Si l'on considère les tableaux I et III il semblerait au contraire que les matières minérales s'opposent au gonflement.

Le rapport gluten humide/gluten sec, en effet, qui donne une mesure de ce gonflement, diminue régulièrement de 1 à 4.

Nous pensons qu'il faut surtout attribuer ce fait à des différences dans la nature chimique des protéines.

Et pour terminer, si nous voulons tirer de notre travail une conclusion au sujet de la question nutrition, nous ne pouvons qu'être de l'avis de ceux qui blâment l'emploi exclusif de farines prélevées sur cœur de grain, farines déjà dépourvues de vitamines et très pauvres en matières minérales.

C'est ainsi que la farine du type n° 1 qui représente 50 % du grain contient moins de matières minérales que les autres farines qui, à elles trois, n'en représentent que 25 %.

En pratique évidemment cet inconvénient est très atténué du fait de l'emploi très général de farines à 70 et à 75 %, c'est-à-dire représentant le mélange de trois ou quatre des échantillons étudiés.

Enfin, les matières minérales liées au gluten sont sans doute les plus importantes. Elles restent en effet organiquement liées et elles sont de ce fait les plus assimilables pour l'organisme.

CHAPITRE III

Conclusions

Sur des échantillons de blé tendre français et de blé tendre du Canada, nous avons dosé les éléments suivants : phosphore minéral, calcium, magnésium dans les différents constituants de la farine : *a)* gluten, *b)* amidon, *c)* partie soluble dans l'eau. Ces dosages ont porté sur 4 fractions de farine ⁽¹⁾ (n° 1, n° 2, n° 3, n° 4) prélevées du centre à la périphérie du grain.

Alors que dans l'ensemble du grain la teneur en cendres globale croît du centre à la périphérie, nous avons, dans les deux cas, blé tendre français et blé tendre canadien, fait les constatations suivantes :

I. — Pour la partie soluble dans l'eau, la teneur en phosphore croît régulièrement de la farine n° 1 à la farine n° 4 ; la teneur en magnésium croît très vite puis reste à peu près constante ; il en est de même pour la teneur en calcium.

II. — Pour l'amidon, la teneur en phosphore croît très vite de la farine n° 1 à la farine n° 2, décroît

légèrement du n° 2 au n° 3 ; il en est de même pour la chaux et la magnésie (ces résultats sont surtout nets sur le blé tendre du Canada).

III. — Pour le gluten, la teneur en phosphore croît très vite de la première fraction à la deuxième, puis se stabilise et a même tendance à diminuer à partir de la deuxième. Des variations analogues sont observées pour la chaux et la magnésie.

Contrairement aux hypothèses de Neumann, le phosphore, le magnésium ne semblent pas liés aux protides. Le calcium et le potassium ne paraissent pas liés électivement à l'amidon. Leur répartition serait indépendante de la nature chimique du constituant.

Enfin, les résultats obtenus confirment, d'une part, le rôle important d'agent tampon que jouent en panification les portions externes de la farine et, d'autre part, l'intérêt alimentaire de ces portions au point de vue nutrition minérale.

Vu :	LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
LE DOYEN,	P. MANCEAU.
JEAN LEPINE.	

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 18 Juin 1932.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
A. LIRONDELLE

(1) La farine n° 1 est tirée à 50 %, la farine n° 2 à 10 %, la farine n° 3 à 10 % et la farine n° 4 à 5 %.

Bibliographie

1. BAILEY. — Chemistry of Wheat, 1913.
2. BALLAND (A.). — Recherches sur les blés, les farines et le pain. Ch. Lavauzelle, Paris, 1894.
3. — La Chimie alimentaire dans l'œuvre de Parmentier. J.-B. Baillière et fils, Paris, 1902.
4. — Les Aliments. J.-B. Baillière et fils, Paris, 1907.
5. BELL-DOISY. — Journ. of. biol. Chem., 1922, t. 52, p. 211.
6. BERLINER et KOOPMANN. — Zeitschr. für das Muhlen-
venen, 1927.
7. BRUERE (P.). — Remarques technologiques et documentaires sur le blé, la farine et les issues. *Journ. Pharm. et Chim.*, juillet 1931, t. XIV, p. 5.
8. CANALS. — *Thèse* Doct. Pharm. Montpellier, 1920.
9. COPEAUX. — C. R. Ac. Sc., 1921, t. 173, p. 658.
10. DELBET et P. BRETEAU. — Bull. Ac. Méd., 1930, 3, t. CIII, p. 256.
11. DENIGES. — C. R. Ac. Sc., 1920, t. 171, p. 802.
12. FLEURENT. — Le pain de froment. Gauthier-Villars, Paris, 1911.
13. GIRARD (A.). — Mémoire sur la composition chimique et la valeur alimentaire des différentes parties du froment. *Annal. Chim. Phys.*, 6^e série, t. III, 1884.
14. HIRTH. — C. R. Soc. Biol., 1923, t. 75, p. 460.

15. KENT-JONES. — Modern Cereal Chemisty, 1924.
16. KRAMER-TISDALL. — *Journ. of. biol. Chem.*, 1921, t. 48, p. 223.
17. LEMARCHANDS. — Recherches sur les phénomènes d'entraînement. *Thèse Doc. ès Sc.*, Lyon, 1926.
18. LEULIER (A.). — *Bull. Soc. Pharm.*, Lyon, novembre 1922.
19. LEULIER (A.) et CREVAT (H.). — Détermination du phosphore total, du phosphore lipidique et des phytostérols dans les produits de mouture de blé. *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, t. XV, p. 214.
20. MANCEAU (P.). — *Thèse agrégation*, Lyon, janv. 1926.
21. MAURIZIO. — *Nahrungsmittel ans Getreide*, 2 Aufl. 1924. Verlag, Paul Parey, Berlin.
22. MOGOS. — Les traitements chimiques du Blé, de la Farine et du Pain. *Thèse Doct. Pharm.* Paris, 1931.
23. MOUSSERON. — *Thèse Doct. Pharm.* Montpellier, 1927.
24. MOREL. — *Précis de Technique chimique*.
25. NEUMANN. — *Brotgetseide und Brot.*, 2 Aufl. 1923. Verlag, Paul Parey.
26. OSBORNE et VORHEES. — The proteids of the wheat Kernel. *Journ. Amer. Chem.* 1893, p. 392.
27. POSTERNAK. — Dosage du phosphore. *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. XXVII, pp. 507-518 et 564-568.
28. TREADWELL. — *Manuel de Chimie Analytique*, t. II.
29. VEDRODI. — *Zeitschr. für Angew.*, 1893, B. 23, p. 691.
30. WOLFF (R.) et TRAIN (M.). — Sur le microdosage du magnésium dans les tissus animaux. *C. R. Soc. Biol.*, 1932, 18^e série, t. CX, p. 177.

Ouvrages et mémoires consultés

- BERTRAND (G.) et THOMAS (P.). — Guide de manipulations de Chimie biologique.
- BOUTROUX (L.). — Le pain et la panification. J.-B. Bailière et fils, Paris, 1897.
- CARTON (P.). — Notre aliment fondamental : le pain. A. Maloine, Paris, 1914.
- FRESENIUS. — Traité d'Analyse quantitative, p. 431, pa. 36.
- FRICHOT (E.). — Etude et recherches sur le pain de blé. Dreux, 1899.
- KOPACZEWSKI. — Traité de Biocolloïdologie, t. II, 1930.
- LEMELAND. — Bull. Soc. Chim. Biol., 1921, 8, p. 152-156 et 164-167.
- LUFF (G.). — Séparation des oxalates de calcium et de magnésium. Zeitschr. für. Analy. Chem., 1924, 25, t. 63, p. 439.
- MALFITANO (G.) et CATOIRE (M.). — Koll. Zeitschr., t. 46, 1928, p. 3.
- MACHEBŒUF. — Bull. Soc. Chim. Biol., 1926, 3, 464.
- MIGUET. — Contribution à l'étude comparative de la valeur alimentaire des différentes parties du grain de blé. *Thèse Doct. Pharm.*, Lyon, 1920.
- MURMANN. — Sur la séparation du calcium et du magnésium. Wien. Sitz. Ber., t. 119, 1910.
- OSWALD et LUERS. — Bertrage zur Kollord, Chemie des Brotes uber Kolloid chemiche Problems bei der Brotbereitung Kolloid Zeitschr., 1920, t. 25, p. 26.
- RABATÉ (Ed.). — Le Blé, la Farine et le Pain. Hachette et C^{ie}.
- RICHARDS. — Zeitschr. Anorg. Chem., 1900, t. 23, p. 383.
- THOMAS. — *Thèse Doct. Pharm.*, Lyon, 1929.
- VILLIERS, COLIN et FAYOLLE. — Matières alimentaires.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	11
PLAN DE CE TRAVAIL	14
INTRODUCTION	15

PREMIERE PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Historique	23
<i>Chapitre II.</i> — Techniques utilisées	29

DEUXIEME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Limitation du travail	47
<i>Chapitre II.</i> — Article I : Résultats obtenus	49
Article II : Interprétation et exposé des résultats	53
<i>Chapitre III.</i> — Conclusions	63
BIBLIOGRAPHIE	65

ERRATA

Page 27, ligne 18, lire : P_h , au lieu de : Ph.

- 28, — 9, lire : P_h , au lieu de : phosphore.
- 43, — 3, ajouter : par différence.
- 53, — 25, lire : adsorbés, au lieu de : absorbés.
- 66, — 24, ajouter : Doin éditeurs, Paris.
- 67, — 32, ajouter : Doin éditeurs, Paris.

